

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-071037
 (43)Date of publication of application : 22.04.1985

(51)Int.Cl. B01J 19/00
 C01B 13/20
 C01G 1/02
 H01C 7/10

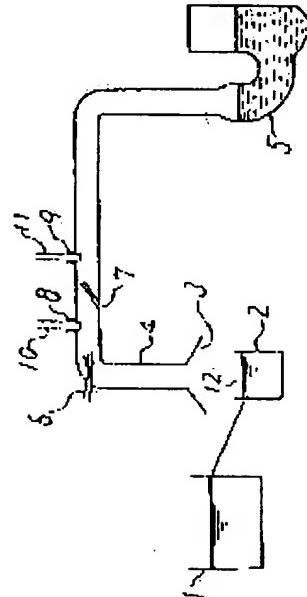
(21)Application number : 58-183401 (71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP
 (22)Date of filing : 29.09.1983 (72)Inventor : TAKEMURA TSUYOTOSHI
 KOBAYASHI MASAHIRO

(54) PREPARATION OF FINE POWDER

(57)Abstract:

PURPOSE: To efficiently recover a powder within a liquid, by conveying a molten metal while forming the same into a powder by injecting air thereinto, and generating reaction such as chemical change or condensation in the powder during conveying to introduce a mixture of the powder and air into a liquid.

CONSTITUTION: Vapor obtained by melting a metal 12 such as zinc is guided to a conduit 4 and a high m.p. metal (e.g., Co) 10 and a low m.p. metal (e.g., Bi) 11 are respectively melted to be transferred to the conduit 4 as molten droplets or vapor while an oxygen/propylene flame is injected from a heating apparatus 6 and air is injected into the conduit 4 from an oxygen supply apparatus 7. Thus obtained oxide powdery mixture is introduced into a collection apparatus 5 filled with distilled water and recovered. As a result, a powder recovery rate is enhanced and environmental pollution is reduced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-71037

⑬ Int.Cl.¹

B 01	J	19/00
C 01	B	13/20
C 01	G	1/02
H 01	C	7/10

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月22日

Z - 6542 - 4G
7918 - 4G
6977 - 4G
6918 - 5E

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 微粉体の製造方法

⑯ 特願 昭58-183401

⑰ 出願 昭58(1983)9月29日

⑱ 発明者 竹村 剛俊 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社伊丹製作所内

⑲ 発明者 小林 正洋 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社伊丹製作所内

⑳ 出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉑ 代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明細書

1. 発明の名称

微粉体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 溶融金属に気体を噴射して粉体化し、上記気体で搬送される上記粉体に化学変化及び癒縮等の反応を起させる微粉体の製造方法において、上記粉体と上記気体との混合物を液体中に導入し、上記粉体を液体中で捕集することを特徴とする微粉体の製造方法。

(2) 溶融金属に気体を噴射して粉体化し、上記気体で搬送される上記粉体に化学変化及び癒縮等の反応を起させる微粉体の製造方法において、上記粉体と上記気体との混合物を液体中に導入して上記粉体を液体中で捕集し、上記粉体を噴霧乾燥して造粒することを特徴とする微粉体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

この発明は、均一な微粉体が得られるように

した微粉体の製造方法に関する。

〔従来技術〕

近年、酸化亜鉛形パリストは、その優れた電圧・電流特性から各方面で使用され、例えば、酸化亜鉛に酸化ビスマス等の添加物を加えた原料を、周知のセラミック技術、即ち粉碎、混合、造粒、成形、焼結等の一連のプロセスを経て製造されている。

しかし、工業的に用いられる酸化ビスマスやその他の添加物の多くは、平均粒径が数 μm 以上と大きく、しかも純度の高いものを入手することは困難であった。このため、原料の粉碎や混合の工程には多くの労力と時間を必要とし、最終的に得られたパリストも均一性が悪く、パリスト特性の向上が困難であつた。

このため、本発明者の一部は、第1図に示すように、第1の金属の金属蒸気と第2の金属の液滴または金属蒸気とを混合して酸化させ冷却するようとした酸化物粉体粉体混合物の製造方法を提案したが、環境汚染が目立ち、粉体の捕

染効率の向上が困難であるという欠点があつた。
〔発明の概要〕

この発明は上記欠点を改善するためになされたもので、浴融金属に気体を噴射して粉体化して搬送し、搬送中の粉体に化学変化及び酸化等の反応を起させて粉体と気体との混合物を液体中に導入し、液体中で粉体を捕集することによつて均一な微粉体の生産性を向上するようにした微粉体の製造方法を提供する。

〔発明の実施例〕

酸化亜鉛 (ZnO) は、金属亜鉛 (Zn) を蒸発酸化させることによつて製造され、高純度のものが得られるが、これを単純に亜鉛 (Zn) 合金に適用することはできなかつた。即ち、金属亜鉛 (Zn) とビスマス (Bi) その他の添加元素とは、熱物理的性質、例えば融点、沸点、蒸気圧等の相違から、亜鉛 (Zn) 合金に蒸発法を適用しても、さきに亜鉛 (Zn) が蒸発し、添加元素はほとんどスラッジとして残つてしまふ。しかし、合金を利用することは、各添加金属がその酸化物

(8)

金属亜鉛 (Zn) を酸化亜鉛 (ZnO) に酸化させるプロセスでは、金属亜鉛 (Zn) を蒸発させる熱を加えると、金属亜鉛 (Zn) の酸化熱によつて、酸素を含有する気体と酸化亜鉛 (ZnO) の混合流体の温度上昇が起る。この温度上昇は、空気酸化による標準条件でも $1,500^{\circ}\text{C}$ 前後で、空気量の減少、あるいは酸素エンリッチによりさらに高温となる。したがつて、この経路にビスマス (Bi)、アンチモン (Sb) の供給を行われると、これらは蒸発し十分な酸素の存在下で酸化ビスマス (Bi_2O_3) ($Bi_{10x} : x = 0 \sim 1.5$ 等もあり得る)、酸化アンチモン (Sb_2O_3) 等への酸化が進み、これによつて、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化アンチモン (Sb_2O_3) の混合粉体が得られ、以下酸化コバルト (Co_2O_3)、酸化マンガン (MnO)、酸化クロム (Cr_2O_3) 等を加える通常のプロセスを適用して、均一性を高めることができる。なおビスマス (Bi)、クロム (Cr) 等は均一な固溶体を作りにくいつて、酸化亜鉛 (ZnO) - 酸化ビスマス (Bi_2O_3) -

より高純度のものが得やすいため、最終的に酸化雰囲気での焼成段階で必要な程度に酸化は進み得るので、酸化物粉体として約 80% 以上の酸化率が達成されればよいこと、等と併せて平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の粉体が得られやすいこと、及び物理的な混合がより均一に進められること等の点で魅力的な方法といえる。

酸化物がパリスタの特性に有効な作用を有する金属元素、例えばビスマス (Bi)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、アンチモン (Sb)、クロム (Cr)、ニッケル (Ni) チタン (Ti)、シリコン (Si)、アルミニウム (Al) 等々は、金属亜鉛 (Zn) より高い沸点ならびに同一温度で低い蒸気圧をもつ。例えば、酸化亜鉛 (ZnO) に酸化ビスマス (Bi_2O_3)、酸化コバルト (Co_2O_3)、酸化マンガン (MnO)、酸化アンチモン (Sb_2O_3)、酸化クロム (Cr_2O_3) 等をそれぞれ $0.5 \sim 1$ mol % 加えるとき、従来の酸化亜鉛 (ZnO) 製造プロセスにこれらの酸化物を混合する方法は、つきのとおりである。

(4)

酸化アンチモン (Sb_2O_3) のみの混合微粉を作る効果は大きい。

^{(Mn), Cr} コバルト (Co)、マンガン (Mn) の酸化物を含めた全體の混合物を得るには、次のようにする。ただし、コバルト (Co) は (CoO) の方が (Co_2O_3) や (Co_3O_4) よりもボドイ抑制その他に好影響を与えるので、 (CoO) 、酸化マンガン (MnO) で止まつてもよく、酸化率が 90% 以上であれば未酸化金属が残留していてもよい。

なお、酸化率 90% 以上とは、個々の金属が 90% 以上酸化されていることを必要とするのではなく、酸化されやすい金属が 100% 近く酸化され、酸化されにくい金属は 90% 未満の酸化率でも、合金全體の 90 at % が酸化物に転化しておればよい。酸化率が 90% 未満であると、焼結時の酸化による膨脹が、空隙を埋める効果を越えて、逆に内部と外部の酸化程度の時間的ずれに起因するわれなどを起す。

さて、コバルト (Co) とマンガン (Mn) の融点は、それぞれ $1,490^{\circ}\text{C}$ および $1,247^{\circ}\text{C}$ で、沸点は

(6)

特開昭60-71037(3)

2,000°C および 2,151°C である。したがつて、融点以上に加熱して酸素などで噴射する方法、さらに沸点以上に加熱して同様に噴射し酸化させる方法がある。融点以上沸点以下の温度では、酸化亜鉛 (ZnO) と酸素含有気体の温度で到達すべき酸素を噴射すれば、燃焼熱で高温が維持される。

沸点以上の加熱には、酸素アセチレン炎などができることがあるが、酸化亜鉛 (ZnO) 製造経路中であることを考慮すれば、レーザ等の応用も有効である。

図 8 図は本発明の一実施例による微粉体を製造する装置の構成図である。図において (1) は金属亜鉛 (Zn) を溶解する電解浴炉、(2) は溶解された金属亜鉛 (Zn) が入れられた保持炉、(3) は空気供給装置、(4) は導管で所定の位置に送風機 (図示せず) が設けられている。(5) は捕集装置で、導管 (4) と接続され蒸留水などの液体が充填されている。(6) はバーナなどの加熱装置、(7) は酸素供給ノズル、(8) は高融点金属 (コバルト (Co),

マンガン (Mn) など沸点が 1,600°C 以上のもの) またはそれらの合金 (以下金屬またはそれらの合金を単に金屬という) 供給装置、(9) は低融点金属 (アンチモン (Sb) ピスマス (Bi) など沸点が 1,700°C 未満のもの) 供給装置、(10) は高融点金属、(11) は低融点金属、(12) は金屬亜鉛 (Zn) である。

つぎに、実施例の 1 条件について説明する。金属亜鉛 (Zn) の約 8kg を黒鉛なるつぼに入れ、プロパンバーナで加熱して沸騰させる。蒸発量は約 800g/hr とした。高融点金属 (10) は、コバルト (Co) を 118%、マンガン (Mn) を 5% クロム (Cr) 104% をそれぞれ黒鉛るつぼで溶解し、鋳造した後直径が約 2mm の合金線に加工した。また、低融点金属 (11) は、ピスマス (Bi) を 418%、アンチモン (Sb) 48.6% を溶解、鋳造後直径約 8.5mm の合金線に加工し、各金属 (10) と (11) とをそれぞれの供給装置 (9) と (12) とで約 200g/hr の速度で供給するようにし、加熱装置 (6) からガス消費量を約 4m³/hr として酸素プロピレン炎を

(7)

噴射させ、酸素供給装置 (7) への空気供給は、円盤にノズルを設け、このノズルから 80N·m²/hr で噴出させるようにした。

これによつて、図示左方向から右方向に上記流速で移送される金属亜鉛 (Zn) 蒸気に、高融点金属 (10) と低融点金属 (11) とがそれぞれ溶融されて溶解またはそれぞれの金属蒸気となつて移送され、金属亜鉛 (Zn) 蒸気と混合し酸化されて酸化物粉体混合物が構成される。

このようにして得られた酸化物粉体混合物は、蒸留水が充填された捕集装置 (5) で回収される。全量の金属を蒸発させた後、酸化物粉体混合物を捕集した蒸留水を混合槽に移し、有機パインダ及び界面活性剤を所定量投入し、十分攪拌した後、噴霧乾燥器を通して直径約 100 μm の造粒粉とする。この造粒粉を、成形、焼結、研磨、電極付け、等のプロセスを経て、最終寸法が直径 4.8 mm、厚さ 2.6 mm のパリスタ本体に仕上げ、パリスタ特性の評価をした。これによると、従来の図 1 の方法とほぼ同等のものが得られた。

(8)

なお、金属の蒸発熱源をレーザ、アーク、誘導加熱等とし、キャリヤガスを水素 (H₂)、窒素 (N₂) 等とし、液体を油その他の無酸化性のものとすると、金属や合金の超微粉の製造も可能である。

[発明の効果]

以上説明したように、この発明によれば、金属酸化物微粉とこの金属酸化物微粉を搬送する気体との混合物を液中に導入し、気体のみを気泡として分散させてスラリー状の粉体を水中で捕集した後、有機パインダや界面活性剤を加え噴霧乾燥するようにしたので、粉体回収率が向上し、しかも環境汚染も少ないといふ効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

図 1 図は従来の製造方法を示す正面図、図 2 図はこの発明の一実施例を示す正面図である。図において、(3) は空気供給装置、(5) は捕集装置、(6) は加熱装置、(7) は酸素供給装置、(12) は金属亜鉛である。

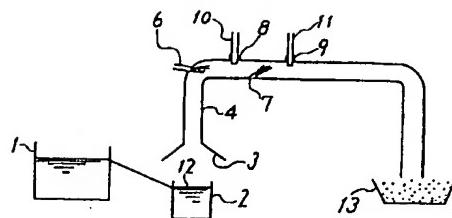
(9)

なお各図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

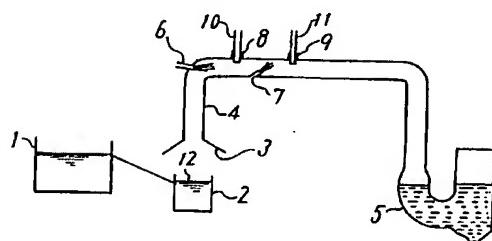
特開昭60-71037(4)

代理人 大 岩 増 雄

第 1 図



第 2 図



(II)